

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

Maurice BARBIER

Ingénieur chimiste I. C. N.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE : Vitesses de réactions entre Ethers-sels et Magnésiens.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 14 octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

VAVON.

Examineurs . . . } CORNUBERT.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547408_0025

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

Maurice BARBIER

Ingénieur chimiste I. C. N.

Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE : Vitesses de réactions entre Ethers-sels et Magnésiens.

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président MM. A. TRAVERS.

Examineurs } VAVON.
 } CORNUBERT.

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

28, Rue de Solignac

1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen et professeur honoraire: M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD,
DARMOIS E., GUTTON

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. N.	Chimie agricole.
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE	Physique.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.....	Physique.
JOLY	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER	Physique.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques générales.
POIROT	Physique.
DUBREIL	Analyse supérieure.

Chargé de cours:

M. LAFFITTE	Chimie générale.
-------------------	------------------

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL	Botanique.
------------------	------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A MES PARENTS

*Témoignage d'affection et de
reconnaissance.*

A mon Maître

MONSIEUR G. VAVON

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

**Vitesses de Réactions
entre Ethers-sels et Magnésiens**

INTRODUCTION

Le présent travail cherche à relier les vitesses de réactions entre éthers-sels et magnésiens à leur structure.

Nous donnons dans un premier chapitre quelques exemples d'anomalies observées par différents auteurs dans des réactions semblables et une explication qui nous paraît justifiée. De plus nous donnons l'idée directrice de cette étude. Dans un deuxième chapitre, nous délimitons nos travaux, en posons les bases et traitons les questions accessoires qui réglées une fois pour toutes nous permettront un exposé plus clair.

Le troisième chapitre relate les résultats obtenus sur quelques magnésiens en faisant varier l'alcool de l'éther-sel, l'acide restant le même.

Enfin dans un quatrième et dernier chapitre, nous avons cherché l'influence des facteurs: force de l'acide et structure dans les réactions entre différents éthers éthyliques et les magnésiens C^2H^5 MgBr et C^6H^5 MgBr et nous nous sommes pour cela appuyés sur des résultats relatifs à la saponification des éthers acquis précédemment par différents auteurs. Un tableau récapitulatif permet une comparaison rapide de tous ces résultats.

Avant de commencer l'exposé de ce travail nous tenons particulièrement à remercier M. le professeur VAVON qui nous l'a inspiré et qui ne s'est jamais lassé de nous prodiguer ses bienveillants conseils. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

Nous prions également M. TRAVERS, directeur de l'Institut chimique de Nancy d'agréer nos remerciements pour toutes les facilités dont nous avons bénéficié au cours de ces quatre années de laboratoire.

Enfin nous tenons à remercier également M. le professeur CORNUBERT d'avoir bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

CHAPITRE PREMIER

La vitesse de réaction qui apparaît comme la résultante de l'aptitude réactionnelle de la fonction d'une part et du « facteur stérique », d'autre part, est celle que nous mesurons globalement.

A la base des études entreprises sur les vitesses de réactions, on trouve souvent ce fait : les molécules qui présentent au voisinage de leur fonction une structure ramifiée réagissent plus difficilement que celles où la fonction est dégagée ; autrement dit les réactions qui doivent conduire à des molécules ayant une zone très condensée se font avec des rendements déplorables où ne se font pas du tout. Ainsi on ne connaît pas d'alcools, ni d'amine tertiaires dont les trois radicaux soient tertiaires ou même secondaires bien que différents auteurs aient essayé de préparer de tels corps.

Et de ce fait même, une réaction secondaire peut devenir principale si elle conduit à un corps de zone moins condensée que celle correspondant à la réaction principale.

En effet, la réaction principale étant très affectée par l'encombrement des radicaux qui la gênent, se voit reléguée au second plan, sa vitesse devenant bien inférieure à celle, petite pourtant, d'une réaction ac-

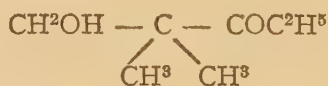
cessoire qui, elle, se trouve moins touchée par cet encombrement.

Dans les réactions entre cétones et magnésiens on observe assez souvent, dans le cas de molécules à zone condensée, un arrêt de la réaction normale conduisant à l'alcool tertiaire, et formation de l'alcool secondaire de réduction.

PRILEJAIEF (1) et GORSKI (2) obtiennent avec un rendement de 86 % l'alcool $(C^6H^5)^3C - CHOH - C^6H^5$ de réduction en faisant réagir sur la β benzopinacoline les magnésiens $C^2H^5 MgI$ et $C^3H^7 MgI$.

KONOVALOW, MILLER et TINSTSCHENKO (3) obtiennent 38 % de benzhydrol par action des bromures de butyle III et d'amyle III sur la benzophénone.

Dans le cas des éthers-sels, LETELLIER (4), faisant réagir $C^2H^5 MgBr$ sur l'éther hydroxypivalique, a isolé, à côté du glycol attendu, un deuxième glycol provenant de la réduction de la cétone



SCHORIGIN (5), par action du bromure d'isobutylmagnésium sur le benzoate d'éthyle, au lieu d'obtenir le diisobutylphénylcarbinol présentant des radicaux tout autour de la fonction alcool III, a obtenu l'alcool de réduction de la cétone, le phénylisobutylcarbinol, car cette réaction conduisait à un corps de zone moins condensée que celui de la réaction normale.

Nous avons obtenu une réduction analogue en faisant réagir sur le benzoate de méthyle le magnésien

du bromure d'isopropyle qui présente un certain encombrement. Après reprise par l'eau et saponification puis traitement à l'anhydride phtalique de l'extrait éthéré, nous avons obtenu le phtalate de l'alcool



de réduction fondant à 132°-133°.

D'ailleurs STAS (6) avait déjà signalé l'action réductrice du magnésien isopropylique.

A côté de ces phénomènes de réduction, on peut avoir plus simplement arrêt de la réaction au terme intermédiaire de la cétone, ou de l'aldéhyde, dans le cas des éthers formiques, soit en opérant à basse température (GATTERMANN et MAFFEZOLI (7) préparent des aldéhydes aromatiques avec des rendements d'environ 50 % en faisant réagir une molécule de magnésien sur trois molécules d'éther formique; SCHMIDLIN (8) a d'ailleurs, par cette méthode, fait la synthèse du triphénylacétaldéhyde), soit en s'adressant à des magnésiens qui, de par leur structure réagissent difficilement. Ainsi MALMGREN (9) s'est arrêté à la dicétone β en faisant réagir le magnésien du bromocamphre sur des éthers-sels.

TSCHELINZEFF et THERENTIEF (10) obtiennent l'aldéhyde dans le cas de l'éther formique, la cétone dans le cas des éthers propionique et butyrique avec le magnésien du pyrrol.

Tous ces exemples montrent bien que dans le cas d'une molécule encombrée au voisinage de la fonction réagissante, la réaction normale est entravée, gênée; à ce moment des réactions jusqu'alors sans importance en prennent subitement parce que moins gênées que la réaction principale. Au cas limite, la réaction principale ayant une vitesse nulle, les réactions secondaires, bien que de vitesses très faibles, deviennent les seules que l'on puisse observer.

Généralement, dans ces exemples, la réaction principale voit sa vitesse décroître et tendre vers celles des réactions secondaires, avec lesquelles il faut alors compter.

Dans notre travail, nous ne nous occuperons pas de la nature ni de l'importance de ces réactions secondaires; nous ne chercherons pas si la réaction s'est arrêtée au stade cétone ou si l'alcool de réduction a pris naissance, mais nous mesurerons la *vitesse globale* de la réaction.

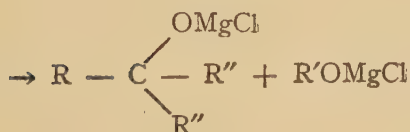
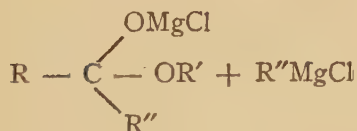
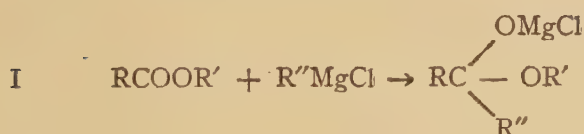
Si les réactions anormales des magnésiens sur les éthers-sels peuvent s'interpréter comme nous l'avons fait ci-dessus, si l'empêchement stérique joue vraiment un rôle, on doit s'attendre à une vitesse de disparition de l'éther-sel d'autant moindre que les molécules des réactifs sont plus encombrées au voisinage de la fonction.

L'expérience nous a donné un bon accord entre ces prévisions et les résultats de nos mesures.

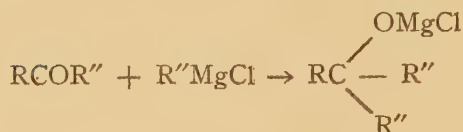
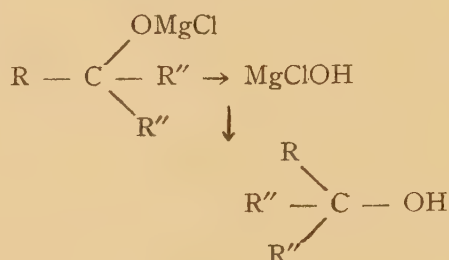
CHAPITRE II

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

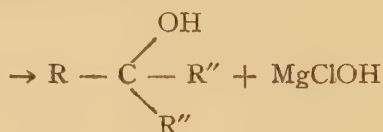
Nous avons d'abord voulu faire réagir un magnésien sur un mélange de cétone et d'éther-sel et chercher comment le magnésien se partageait, mais devant la complexité des réactions, nous avons décidé de nous borner à la seule action des éthers-sels sur les magnésiens. On peut admettre, pour cette réaction, les schémas suivants:



puis par décomposition par l'eau



puis par décomposition par l'eau



Il faut donc faire réagir deux molécules de magnésien sur une d'éther-sel afin d'obtenir l'alcool tertiaire comme terme final.

Dans tous les essais qui suivent, nous mettrons donc toujours en présence deux molécules de magnésien pour une d'éther-sel et ce que nous appelons quantités correspondantes des deux réactifs sont des quantités qui sont dans ce rapport.

Nous avons d'abord fait des essais préliminaires sur quelques butyrates, mais dans cette série les courbes nous ont montré des réactions trop rapides immédiatement après le contact et d'une lenteur extrême ensuite. Les benzoates, au contraire, expérimentés dans la suite, nous ont toujours fourni, aux précisions près de notre méthode, des courbes régulières et continues. Nous n'exposerons donc que les résultats de nos recherches sur les benzoates.

MAGNÉSIENS

Les magnésiens qui ont servi aux mesures ont été préparés en atmosphère d'azote, en solution dans l'éther ordinaire sec. On s'est arrangé pour que leur concentration soit voisine de la normalité.

TITRAGE

Il nous fallait une méthode rapide de titrage de nos magnésiens afin de suivre leur évolution et de mettre toujours la quantité correspondante à 5 cc de la solution N/2 d'éther-sel, soit 5 cc d'une solution N/1 de magnésien.

Les analyses gravimétrique, volumétrique ou indirectes étaient à rejeter, *à priori*, comme étant trop longues ou demandant un appareillage compliqué pour obtenir un peu de précision. La titration par un acide présentait le gros inconvénient de titrer non seulement le magnésien libre RMgCl , mais encore

celui qui a été oxydé ROMgCl , soit au cours de sa préparation, soit au cours de sa manipulation et qui, lui, ne réagira pas sur l'éther-sel qu'on lui opposera. Nous avons trouvé dans la méthode de titration par l'iode, découverte par JOLIBOIS (11) et mise au point par JOB et REICH (12), une méthode de choix, rapide et précise.

Au sein d'une solution d'iode sec dans le benzène sec de titre connu, prise en excès on laisse couler d'une pipette de 2 cc le magnésien à titrer. On agite, reprend par l'eau faiblement acétique pour dissoudre la magnésie due au magnésien oxydé et titre l'excès d'iode par l'hyposulfite. On a la réaction suivante:



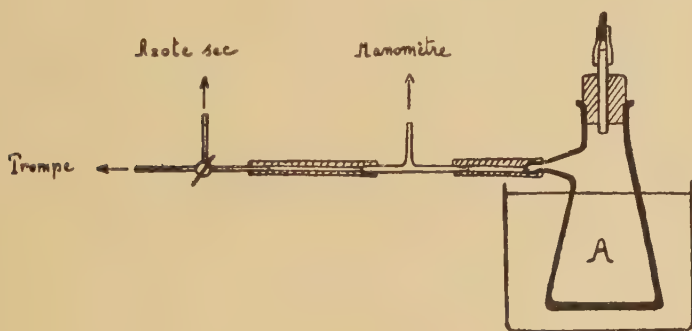
Cette méthode nous a donné, tant par sa précision suffisante pour nos mesures que pour sa généralité, entière satisfaction.

ETHERS-SELS

Les éthers-sels dont nous nous sommes servis ont été préparés par différentes méthodes que nous donnons par la suite, sauf dans les cas très simples. Après une purification soigneuse, nous en avons fait des solutions N/2 dans l'éther sec (qui nous servaient de base) et pour chaque essai nous prélevions 5 cc de ces solutions, soit 0 mol. 0025.

MODE OPÉRATOIRE

Afin d'opérer sur des quantités d'éther-sel et de magnésien relativement petites et pour éviter la rapide oxydation par l'oxygène de l'air du magnésien, nous nous sommes servis de l'appareil suivant :



Une fiole d'essoreuse bien sèche A est disposée dans une enceinte de température connue (glace fondante ou BM à 25°). Elle est fermée par un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube de verre de 10 mm. de diamètre et qui peut être fermé par un capuchon; elle est reliée par un caoutchouc à vide portant un tube en T à un manomètre et par un robinet à trois voies à un générateur d'azote sec et à la trompe. La manœuvre est alors la suivante: l'essoreuse étant fermée par le capuchon en caoutchouc, on met en communication avec la trompe qui

fait le vide; par le robinet à trois voies on fait alors arriver l'azote sec dans l'appareil puis refait le vide et recommence la manœuvre trois fois afin de remplacer l'air de l'essoreuse par de l'azote sec. L'azote employé est l'azote industriel reçu en bombes et avec lequel on remplit des vases Deville; il est desséché sur P^2O^5 . Quand c'est fait, on enlève le capuchon de caoutchouc et introduit successivement, à l'aide de pipettes, par le tube en verre qui traverse le bouchon supérieure, 50 cc d'éther anhydre (l'éther employé tant comme solvant dans chaque titrage que comme solvant de la solution N/2 de l'éther-sel, est séché sur $CaCl^2$, sur sodium et distillé pour éviter les peroxydes qui se forment à la longue lors de son séjour sur sodium) et 5 cc d'une solution N/2 de l'éther-sel employé dans l'éther anhydre. L'extrémité de la pipette touche le fond de la fiole pendant que l'azote arrive d'une façon continue du générateur et s'échappe par l'espace annulaire compris entre le tube de verre et la pipette, empêchant ainsi l'air de rentrer. On attend que l'équilibre de température s'établisse et introduit alors par le même procédé une quantité de magnésien correspondante à l'éther-sel mis. Comme on ne peut préparer les magnésiens de solution déterminée et que leur titre baisse lentement par l'oxydation inévitable lors de leur manipulation, on se fait une série de pipettes de volumes différents et dont les tiges graduées permettent des écarts suffisants pour l'affaiblissement du titre du magnésien.

On laisse en contact un certain temps, que l'on note, et au bout duquel on décompose le magnésien

restant par l'eau et l'acide sulfurique, décante dans une petite ampoule à brome, lave l'éther à l'eau, décante, chasse l'éther au BM et titre l'éther-sel restant par une saponification à la potasse, soit alcoolique à 69°, soit butylique à l'ébullition de l'alcool butylique, suivant la structure de l'éther-sel.

Quelquefois on a titré, en plus de l'éther-sel restant, le magnésien qui n'avait pas réagi en prélevant une partie aliquote de la solution étherée après l'avoir agitée et en titrant par la méthode de Job et Reich; mais ce procédé est moins précis, car des essais à blanc ont montré que lorsqu'on ajoute un magnésien à de l'éther anhydre, il n'y a pas qu'une dilution du magnésien, mais bien une réaction qui se produit et toujours un précipité blanc apparaît: le titre du magnésien, compte tenu de la dilution, a diminué corrélativement (environ 15 %).

CHAPITRE III

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier, en fonction de la structure de l'alcool de l'éther-sel, la vitesse de réaction sur des magnésiens de structures différentes.

Les correspondances sont souvent difficiles à établir, car la volatilité de l'éther nous a empêché d'élever la température au-dessus de 25° et obligé d'agir seulement sur le facteur temps, mais dans les comparaisons où nous faisons intervenir deux températures différentes, nous donnons toujours des nombres qui illustrent, à *fortiori*, ce que nous avançons.

Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

A. — INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ALCOOL

1° Pour un même magnésien et pour des benzoates aliphatiques, les vitesses décroissent régulièrement, mais de façon assez peu sensible quand augmente le nombre de carbones dans la chaîne, le méthyle se détachant un peu plus nettement du groupe des autres.

Ainsi pour avoir avec C^2H^5 MgBr 50 % d'éther-sel disparu, il faut, à 0° , les temps suivants :

10	minutes	pour le benz.	de méthyle
18	—	—	d'éthyle
23	—	—	de propyle
17	—	—	de butyle

Avec $(CH^3)^2CH$ MgBr, pour avoir 50 % d'éther-sel disparu, il faut, à 0° , les temps suivants :

36	minutes	pour le benz.	d'éthyle
53	—	—	propyle
45	—	—	butyle I

N.-B. — Nous avons d'ailleurs obtenu un classement identique dans nos essais sur les butyrates.

2° La différence est plus sensible quand on passe d'un alcool primaire au secondaire correspondant.

Avec C^2H^5 MgBr, pour avoir 50 % d'éther-sel disparu, il faut, à 0° :

17	minutes	pour le benz.	de butyle I
140	—	—	de butyle II

Avec $(CH^3)^2CH$ MgBr, pour avoir 30 % d'éther-sel disparu, il faut, à 0° :

18	minutes	pour le benz.	de butyle I
135	—	—	de butyle II

Avec C^6H^5 MgBr, pour avoir 30 % d'éther-sel disparu, il faut, à 25° :

10 minutes pour le benz. de butyle I

80 — — — de butyle II

3° Cette différence est encore plus marquée quand on passe à l'alcool tertiaire.

Avec C^2H^5 MgBr, pour avoir 30 % d'éther disparu, il faut :

50 minutes pour le benz. de butyle II à 0°

110 — — — de butyle III à 25°

Avec $(CH^3)^2CH$ MgBr, il faut, pour avoir 25 % d'éther disparu :

14 minutes pour le benz. de butyle I à 0°

90 — — — de butyle III à 25°

B. — INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU RADICAL ALCOOLIQUE

Nous avons déjà vu un exemple dans le paragraphe 1^{er}.

1° Lorsque l'alcool se ramifie, la vitesse décroît.

Pour C^2H^5 MgBr, il faut, pour avoir 18 % d'éther disparu :

75 minutes au benz. de dipropylcarbinol à 0°

300 — — — de diisopropylcarbinol à 25°

Pour $(\text{CH}^3)^2\text{CH MgBr}$, il faut, pour avoir 15 % d'éther disparu :

22 minutes au benz. de dipropylcarbinol

1140 — — de diisopropylcarbinol

On voit que lorsqu'à la ramification de l'alcool se joint celle du magnésien, les différences observées s'accroissent encore.

2° Un éther d'alcool cyclique cis réagit plus lentement que son isomère trans.

Ainsi, pour avoir avec $\text{C}^2\text{H}^5 \text{MgBr}$ 20 % d'éther disparu, à 0°, il faut :

135 minutes au benz. de menthyle (trans)

240 — — de néomenthyle (cis)

C. — INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU MAGNÉSIE

Du côté structure du magnésien, on a aussi des différences; elles sont très marquées, surtout avec les magnésiens tertiaires.

Pour 45 % de benzoate d'éthyle disparu, il faut :

13 minutes à $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ à 0°

28 — à $(\text{CH}^3)^2\text{CHMgBr}$ à 0°

1140 — à $(\text{CH}^3)^3\text{C} - \text{MgCl}$ à 25°

Si les différences sont faibles entre les deux premiers magnésiens, le troisième apporte, par contre,

une paresse à réagir qui est énorme, puisque la mesure a été faite à 25° et que, comme nous le verrons plus loin, les magnésiens chlorés réagissent plus vite que les bromés et ceux-ci plus vite que les iodés.

De même, pour 22 % de benzoate de butyle II disparu, il faut:

30 minutes pour C^2H^5MgBr à 0°
2520 — pour $(CH^3)^3CMgBr$ à 25°

D. — INFLUENCE DE L'HALOGÈNE DU MAGNÉSIEN

Nous avons voulu voir l'influence de la nature de l'halogène et sommes arrivés aux conclusions suivantes: la vitesse de réaction décroît quand on passe du dérivé chloré au dérivé bromé et du dérivé bromé au dérivé iodé, le radical restant, bien entendu, le même.

Ainsi, pour réagir sur 30 % de benzoate de butyle I, il faut:

8 minutes à $CH^3CH^2CH^2 — CH^2Cl$
36 — à $CH^3CH^2CH^2 — CH^2Br$
140 — à $CH^3CH^2CH^2 — CH^2I$

La vitesse varie donc dans le sens opposé de celui du poids atomique de l'halogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Préparation des éthers-sels

Nous ne donnons pas les préparations des éthers simples, mais seulement celles qui présentent quelques difficultés.

BENZOATE DE BUTYLE III

L'alcool butylique tertiaire livré par le commerce est le mélange azéotropique alcool-eau à environ 12 % d'eau. Pour débarrasser l'alcool de son eau, nous avons opéré suivant la méthode employée par JOUNG (13): On ajoute du benzène sec et distillé plusieurs fois. Le mélange à la distillation tend à se scinder en trois fractions. Il passe:

a) le mélange ternaire benzène-alcool-eau qui renferme ces trois liquides dans les proportions suivantes: 21,4 d'alcool, 70,5 de benzène et 8,1 d'eau;

b) le mélange d'alcool-benzène à 86,6 d'alcool pour 13,4 de benzène;

c) l'alcool butylique tertiaire pur.

Nous ne nous sommes astreints qu'à éliminer le mélange ternaire et sur le restant nous avons fait le dérivé sodé de l'alcool en milieu benzénique. Nous avons ainsi obtenu une poudre blanche qui, par action de l'anhydride benzoïque, nous a donné l'éther avec des rendements excellents. La réaction étant violente, nous avons opéré en milieu benzénique.

Après un lavage à la soude, à l'eau, le produit a été séché et distillé trois fois sous vide.

$$E = 91-92/7 \text{ mm.}$$

BENZOATE DE DIPROPYLCARBINOL

L'alcool a été obtenu par action de l'aldéhyde butylique sur le magnésien du bromure de propyle et hydrolyse. L'éther, par chauffage de cet alcool avec le chlorure de benzoyle à 100° pendant six heures. On lave rapidement à la soude, à l'eau, sèche et distille sous vide. Rectifié deux fois.

$$E = 146-147/14 \text{ mm.}$$

$$n_D^{17} = 1,4909$$

$$\text{RM trouvée: } 65,54$$

$$d_{17} = 0,971$$

$$\text{RM calculée: } 64,78$$

On remarque la concordance assez mauvaise entre les deux réfractions moléculaires; ceci paraît général dans la série des benzoates.

En effet, on trouve (14):

	RM trouvée	RM calculée
Benzoate de l'alcool méthylvanillique....	75,44	74,41
Benzoate d'anisyle	68,71	68,12
Benzoate de cyclohexylbutanol	77,16	76,83
Benzoate de carvomenthyle	77,19	76,83

BENZOATE DE DIISOPROPYLCARBINOL

Cet éther-sel a été préparé comme le précédent: aldéhyde isobutylique sur le magnésien du bromure d'isopropyle, hydrolyse et l'alcool obtenu traité par le chlorure de benzoyle pendant huit heures à l'ébullition a fourni l'éther qui a été rectifié deux fois:

$$E = 141-142/15 \text{ mm.}$$

$$n_d^{15} = 1,4916 \quad \text{RM trouvée: } 65,49$$

$$d_{15} = 0,974 \quad \text{RM calculée: } 64,78$$

Même différence que précédemment.

BENZOATE DE MENTHYLE

Le menthol de la maison Chiris ($F = 43^\circ$ $[\alpha]_{578} = -51^\circ 10$) a été chauffé à 150° avec l'anhydride benzoïque pendant quelques heures. L'éther obtenu présentait les constantes suivantes:

$$F = 55^\circ$$

$$E = 180^\circ/15 \text{ mm.}$$

BENZOATE DE NÉOMENTHYLE

Le menthol naturel gauche oxydé par l'acide chromique a fourni la menthone qui, hydrogénée au noir de platine conduit a un mélange de menthol et de néomenthol renfermant environ 80 % de ce dernier. On fait le succinate du mélange et par des cristallisations répétées on arrive au succinate de néomenthyle qui présente les constantes suivantes :

$$F = 68^{\circ}$$

$$[\alpha]_{578} = + 34^{\circ}70$$

$$[\alpha]_{486} = + 60^{\circ}70$$

(dans le chloroforme à la concentration de 5 %).

Une saponification conduit au néomenthol cherché.

$$E = 107-108/20 \text{ mm.}$$

$$n_d^{22} = 1,4594$$

$$d^{22}_4 = 0,897$$

$$[\alpha]_{578} = + 21^{\circ}95$$

$$[\alpha]_{486} = + 37^{\circ}26$$

L'éther fut préparé comme le précédent, mais en chauffant plus longtemps à une température plus faible pour éviter une déshydratation possible.

$$E = 179-180^{\circ}/15 \text{ mm.}$$

CINNAMATE DE MÉTHYLE

L'acide cinnamique ($F = 133^{\circ}$) est dissous dans un excès d'alcool méthylique et additionné de 5 % de son poids d'acide sulfurique concentré. Après un chauffage de trois heures à l'ébullition de l'alcool, le mélange est refroidi, dissous dans l'éther, lavé à la soude, à l'eau, séché et distillé.

Après deux rectifications, on obtient l'éther qui bout à $260-261^{\circ}$ (corr).

$$F = 33^{\circ}$$

CINNAMATE DE MENTHYLE

Nous avons opéré comme RUPE (15).

On mélange des quantités équimoléculaires de pyridine et de chlorure de cinnamyle puis, lorsque l'échauffement qui en résulte est arrêté, on ajoute peu à peu, et en agitant, la quantité de menthol correspondante en solution dans le benzène.

On entraîne alors, à la vapeur d'eau, le benzène, la pyridine et le menthol. Le résidu extrait à l'éther est lavé au carbonate de soude, à l'eau et chauffé à $140-150^{\circ}$ sous vide pour éliminer le menthol complètement.

L'huile jaune obtenue cristallise très lentement par refroidissement (une journée).

$$E = 215-216/17 \text{ mm.}$$

$$\alpha_{578} = - 91,40/10 \text{ cm.}$$

$$\alpha_{546} = - 104,58/10 \text{ cm.}$$

$$\alpha_{486} = - 187,52/10 \text{ cm.}$$

Tous les éthers en solution N/2 dans l'éther anhydre étaient soumis à une saponification (5 cc de la solution) qui vérifiait leur pureté et donnait la durée maxima pour les mesures, soit à 69°, soit à 115° dans la potasse alcoolique ou butylique.

II. — Résultats de l'action des magnésiens sur les éthers-sels

Les temps (θ) sont exprimés en minutes.

A. — MAGNÉSIEIN DU BROMURE D'ÉTHYLE

Ce magnésien a été préparé avec du magnésium en tournures, de l'éther anhydre et du bromure d'éthyle rectifié. Le magnésium une fois dans le ballon, on balaye l'appareil avec de l'azote sec puis laisse couler de l'ampoule à brome de l'appareil courant de Grignard une petite quantité de la solution du dérivé halogéné dans l'éther. Si la réaction ne se déclenche pas on chauffe légèrement. Lorsque l'attaque du magnésien est commencée on fait couler goutte à goutte la solution éthérée. Après l'introduction complète, on chauffe deux heures à la lampe jusqu'au lendemain. Ce magnésien présentait l'aspect grisâtre ordinaire des combinaisons magnésiennes. Un deuxième échantillon a été préparé avec du magnésium pur distillé dans le vide par la méthode de Chaudron: ce magnésien, au cours de sa préparation, se désamorçait facilement, était incolore et présentait les

mêmes propriétés que le premier (en particulier le rendement était sensiblement le même).

BENZOATE DE MÉTHYLE

($t = 0^\circ$). — $E = 199^\circ/746$ mm.

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
5	15.5	38
10	12	52
25	9	64
90	5.7	77

BENZOATE D'ÉTHYLE

($t = 0^\circ$). — $E = 213^\circ/745$ mm.

5	16.7	33
10	13.7	45
25	11.5	54
90	8.2	67

BENZOATE DE PROPYLE

($t = 0^\circ$). — $E = 229^\circ/750$ mm.

5	18	28
10	15.5	38
210	7.2	71

BENZOATE DE BUTYLE I

(t = 0°). — E = 248°-248°5/753 mm.

<u>θ</u>	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
5	17.2	31
10	14.2	43
25	11.2	55
90	6.8	73

BENZOATE DE BUTYLE II

(t = 0°). — E = 234°-234°5/745 mm.

10	22.2	11
25	20.2	19
90	14.8	41
360	9.2	63

BENZOATE DE BUTYLE III

(t = 0°)

90	24.8	0
1380	19.1	23

t = 25°

1200	9.6	61
------	-----	----

BENZOATE DE DIPROPYLCARBINOL

(t = 0°)

θ —	KOH N/10 disparue —	% d'éther disparu —
60	21	16
150	19	24
420	15.2	39

t = 25°

45	17.6	29
----	------	----

BENZOATE DE DIISOPROPYLCARBINOL

(t = 25°)

60	23.5	6
300	20.5	18
1140	15	40

BENZOATE DE MENTHYLE

(t = 0°)

90	21.2	15
300	17	32
900	11.6	53
2340	8.8	66

BENZOATE DE NÉOMENTHYLE

(t = 0°)

<u>t</u>	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
90	22.7	9
300	19.1	23
900	13.9	44
2340	9.7	61

Le tableau suivant donne un résumé de cette série d'essais en indiquant les temps en minutes nécessaires au magnésien du bromure d'éthyle pour réagir sur 40 % d'éther-sel.

C²H⁵ MgBr

	<u>t = 0°</u>	<u>t = 25°</u>
Benzoate de méthyle	6	
Benzoate d'éthyle	8	
Benzoate de propyle	11	
Benzoate de butyle I	8	
Benzoate de butyle II	90	
Benzoate de butyle III		700
Benzoate de dipropylcarbinol . . .	420	
Benzoate de diisopropylcarbinol.		1140
Benzoate de menthyle	600	
Benzoate de néomenthyle	850	

B. — MAGNÉSIE DU BROMURE D'ISOPROPYLE

Le bromure d'isopropyle a été préparé par la technique de Fournier (16), c'est-à-dire en saturant l'alcool d'acide bromhydrique à froid puis en élevant progressivement la température jusqu'à celle d'ébullition du dérivé halogéné qui est éliminé au fur et à mesure de sa formation. L'alcool dont le point d'ébullition est plus élevé, est ainsi complètement transformé par l'acide bromhydrique qui passe d'une façon continue. Le magnésien se fait très bien et la réaction doit même être modérée un peu par refroidissement.

BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
5	18.6	25
10	17.5	30
45	11.8	53

BENZOATE DE PROPYLE

(t = 0°)

10	18.9	24
25	15.7	37
80	10.7	57
240	7.5	70

BENZOATE DE BUTYLE I

(t = 0°)

θ —	KOH N/10 disparue —	% d'éther disparu —
15	18	28
60	10.8	57
120	7.7	69

BENZOATE DE BUTYLE II

(t = 0°)

45	20	20
120	18.1	27
3000	12.6	50

BENZOATE DE DIPROPYLCARBINOL

(t = 25°)

θ —	disparue KOH N/10 —	disparu % d'éther —	disparu % de magnésien —
25	21	16	22
60	17	32	45
120	13.2	47	
210	11.8	53	69

BENZOATE DE DIISOPROPYLCARBINOL

(t = 25°)

<u>n</u>	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
210	23.5	6
1140	21.3	15
2520	16	36

BENZOATE DE MENTHYLE

(t = 25°)

120	20,4	18
420	13.7	44
4200	10.6	57

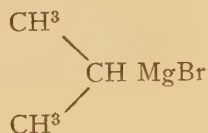
BENZOATE DE NÉOMENTHYLE

(t = 25°)

68	22.3	11
300	19.2	23
1080	14.1	43
4320	13.6	45

Le tableau suivant donne un résumé de cette série d'essais en indiquant les temps en minutes nécessaires

au magnésien du bromure d'isopropyle pour réagir sur 40 % d'éther-sel:



	$t = 0^\circ$	$t = 25^\circ$
Benzoate d'éthyle	20	
Benzoate de propyle	30	
Benzoate de butyle I	28	
Benzoate de butyle II	360	
Benzoate de dipropylcarbinol ...		90
Benzoate de diisopropylcarbinol.		3000
Benzoate de menthyle		360
Benzoate de néomenthyle		900

C. — MAGNÉSIEEN DU BROMURE DE BUTYLE III

Ce magnésien se fait avec de très mauvais rendements. Le démarrage est facile, mais le liquide reste limpide et des bulles gazeuses prennent naissance à la surface des copeaux de magnésium. Recueilli, ce gaz absorbe le brome d'une solution chloroformique. C'est vraisemblablement du butylène mélangé de butane,

Un titrage à l'iode montre que le rendement est d'environ 15 %. Une deuxième préparation de ce magnésien avec du magnésium préalablement activé par C^2H^5Br et lavé à l'éther donne les mêmes résultats, malgré l'addition d'un peu de CS^2 , comme le préconisent FREUNDLER et DAMOND (17) pour améliorer le rendement de la préparation du magnésien du bromure de butyle secondaire.

Nous avons concentré un peu ce magnésien en distillant une fraction de l'éther: nous l'avons ainsi amené à être environ N/2. Mais quand nous avons voulu l'essayer sur le benzoate de propyle, nous avons constaté qu'il n'y avait pas miscibilité et qu'une huile jaunâtre se séparait de l'éther. D'ailleurs, après un contact de 24 heures à 25° , nous avons retrouvé tout l'éther-sel.

Pour avoir néanmoins quelques mesures avec un magnésien tertiaire, nous avons essayé $(CH^3)^3 \equiv C - MgCl$, qui s'est montré miscible.

Voici quelques chiffres:

BENZOATE DE MÉTHYLE

(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
—	—	—
180	23	8
2400	14.9	40

BENZOATE DE MÉTHYLE

(t = 25°)

h	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
—	—	—
60	21.6	13
180	17.7	29
360	15.2	41
2400	10.1	59

BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 25°)

210	20.7	17
360	17.8	29
1140	13.7	45
3960	10.5	58

BENZOATE DE BUTYLE II

(t = 25°)

2520	19.4	22
5400	17.7	29

D. — MAGNÉSIE DU BROMURE DE PHÉNYLE

Ce magnésien a démarré, sans catalyseur, après cinq minutes d'un léger chauffage: il a pris, dès le début, une teinte noirâtre qu'il a conservée par la suite.

BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

<u>t</u>	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
10	22	12
60	18.6	25
240	13.6	45

BENZOATE DE BUTYLE I

(t = 25°)

5	19.2	23
10	16.2	35
60	7.5	70
360	5.8	77

BENZOATE DE BUTYLE II

(t = 25°)

10	23.4	6
60	18.4	26
240	11.2	45
540	9.6	62

BENZOATE DE DIPROPYLCARBINOL

(t = 25°)

60	21.1	15
240	16.7	33
1020	10.6	57

BENZOATE DE DIISOPROPYLCARBINOL

(t = 25°)

360	21.9	12
1020	17.4	30

Le tableau suivant donne un résumé de cette série d'essais en indiquant les temps en minutes nécessaires au magnésien du bromure de phényle pour réagir sur 40 % d'éther-sel:

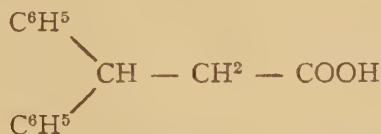
C⁶H⁵ MgBr

	t = 0°	t = 25°
	—	—
Benzoate d'éthyle	180	
Benzoate de butyle I		15
Benzoate de butyle II		195
Benzoate de dipropylcarbinol ...		400
Benzoate de diisopropylcarbinol.		2000

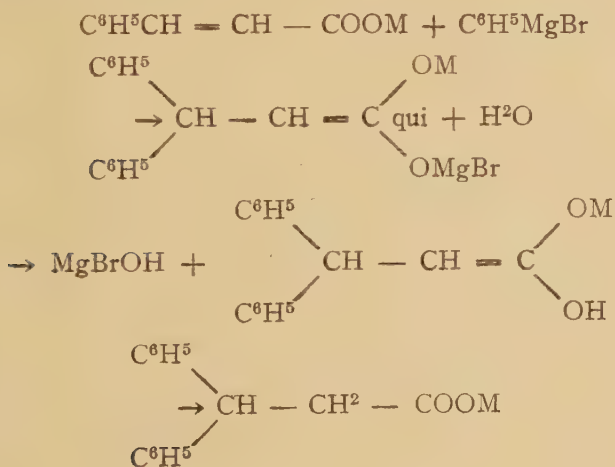
ETHERS-SELS ÉTHYLÉNIQUES

Nous avons voulu essayer sur quelques magnésiens des éthers-sels éthyléniques. Il aurait, en effet, été intéressant d'obtenir, suivant la structure de l'alcool, des réactions, soit sur la fonction éther-sel, soit sur la double liaison, comme l'a montré KOHLER.

Des essais faits sur le cinnamate de méthyle (1/4 de molécule) ont montré que la réaction était complexe et dépendait beaucoup des conditions de l'expérience. Nous avons notamment mis en évidence l'addition en 1-4, dont parle KOHLER, en isolant, parmi d'autres produits, et après saponification, l'acide



dans l'action de $\text{C}^6\text{H}^5 \text{ MgBr}$ sur $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH} = \text{CH} - \text{COO}$ menthyle:



Nous donnons ici, seulement à titre comparatif, les nombres concernant le magnésien du bromure de phényle et le cinnamate de méthyle.

CINNAMATE DE MÉTHYLE

(t = 0°)

<u>t</u>	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
5	17.6	30
30	14.8	41
60	15.2	39
240	15.6	38

Il semble donc qu'il y ait arrêt de la réaction au bout d'une demi-heure, du moins de la réaction, que l'on peut déceler par le titrage habituel, c'est-à-dire par la disparition de l'éther-sel.

En effet, si l'on admet l'addition en 1-4, on retombe après réaction d'une molécule de magnésien et hydrolyse, sur un éther-sel possédant un C^6H^5 en plus: un β phénylcinnamate de méthyle. Dans le cas du cinnamate de menthyle, c'est encore plus net: en effet, on retrouve tout l'éther-sel mis en jeu après un contact de 270 heures à 25° avec C^6H^5 MgBr. (Après cinq heures de contact, 22 % du magnésien total avaient déjà disparu.)

Il faut, dans ce cas, ou admettre la seule addition en 1-4, qui conduirait au β phénylcinnamate de men-

thyle, ou une paresse extraordinaire de réaction: ceci est bien improbable.

La complexité de la réaction et surtout la variété des corps obtenus suivant les conditions des expériences nous ont fait abandonner momentanément l'étude de ces dérivés éthyléniques.

INFLUENCE DE L'HALOGÈNE DU MAGNÉSIE

Enfin, nous donnons dans ce chapitre les résultats concernant l'influence de l'halogène dans des magnésiens de même radical sur un même éther-sel: le benzoate de butyle I. Température: 0°.

Magnésien du chlorure de butyle

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
15	15.8	37
30	14.2	43
120	11	56
480	9.4	62

Magnésien du bromure de butyle

Le démarrage s'est effectué sans catalyseur et l'aspect était normal.

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
30	18	28
78	15	40

Magnésien de l'iodure de butyle

L'iodure de butyle qui a servi à faire ce magnésien a été obtenu par action de l'iode sur le magnésien du chlorure de butyle obtenu précédemment.



La solution étherée, agitée avec un peu de mercure pour enlever l'iode en excès, a été distillée et on a obtenu l'iodure pur.

Cette réaction est d'ailleurs une généralisation du titrage par l'iode des magnésiens.

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
15	22.8	9
30	20.5	18
90	18.8	25
420	13.8	45

On voit que pour 30 % d'éther-sel disparu il faut :

	8 minutes à $\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}$
36	— $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$
140	— $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$

CHAPITRE IV

Dans cette partie de notre travail, nous allons étudier, en fonction de la structure de l'acide, de différents éthers éthyliques, la vitesse de réaction sur les magnésiens $C^2H^5 \text{ MgBr}$ et $C^6H^5 \text{ MgBr}$.

Il y a lieu, ici, de considérer si la force de l'acide joue un rôle dans la vitesse de réaction. Des nombreux travaux faits à ce sujet sur la vitesse d'éthérisation des alcools, il résulte, en effet, *qu'en présence de catalyseur*, « l'introduction des radicaux en α , par rapport à CO^2H dans les acides gras, et en ortho dans les acides aromatiques, a pour effet de diminuer la vitesse de réaction », mais *qu'en l'absence de catalyseur*, « il paraît nécessaire d'admettre que deux facteurs au moins peuvent intervenir, se superposer et parfois se contrarier: l'empêchement stérique et la force de l'acide, les acides s'éthérifiant d'autant plus vite qu'ils sont plus forts » (18).

De même dans la saponification des éthers-sels, en particulier des éthers éthyliques des acides benzoïques substitués en méta ou para, où le facteur stérique est éliminé (KINDLER) (19), la vitesse est d'autant plus grande que l'acide est plus fort. Lorsque la substitution est en ortho, il y a opposition entre la

force de l'acide et l'empêchement stérique, et tantôt l'un, tantôt l'autre l'emporte.

Nous nous appuyerons sur les résultats obtenus dans la saponification des éthers-sels, question qui a été bien étudiée et dans laquelle le rôle des différents facteurs a été bien établi.

Il est regrettable que le champ de nos expériences soit réduit par la nature même des réactions que nous étudions. En effet, la série des acides nitrobenzoïques, par les grosses différences de force des acides avec l'acide benzoïque qu'elle présente, nous eut donné des résultats très intéressants; malheureusement, le groupement NO^2 réagissant pour donner toutes sortes de produits de réduction avec les magnésiens, cette série nous est interdite.

Les acides oxy benzoïques ne peuvent, non plus, être employés.

Nous avons expérimenté les acides:

Ortho méthyl benzoïque;

Triméthyl 2-4-6 benzoïque;

Ortho chloro, bromo, iodo benzoïque;

Ortho méta et para méthoxy benzoïque;

3-5 dibromo benzoïque;

α naphthoïque et β naphthoïque.

Pour la comparaison facile de ces acides, nous donnons ci-dessous, dans un tableau, la force de l'acide et la vitesse de saponification de quelques-uns d'entre eux.

Ether	Vitesse de saponification K. 10 ³	Force de l'acide K. 10 ⁶
$\text{C}^6\text{H}^5\text{COOC}^2\text{H}^5$	49	67
<i>o.</i> $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	—	120
2-4-6 $(\text{CH}^3)_3\text{CH}^2 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	—	—
<i>o.</i> $\text{Cl} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	94	1300
<i>o.</i> $\text{Br} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	93	1450
<i>o.</i> $\text{I} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	41	1400
<i>o.</i> $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	—	82
<i>p.</i> $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{COOC}^2\text{H}^5$	—	32

Comme on le voit, exception faite pour les acides ortho chloro, ortho bromo et ortho iodo benzoïques, qui sont environ vingt fois plus forts que l'acide benzoïque, les acides orthométhyl, ortho et paraméthoxy ont des forces voisines de celle de cet acide.

Nous avons essayé de déterminer l'influence du facteur force de l'acide sur un acide qui ne présente pas d'empêchement stérique mais qui, par l'introduction de deux groupements négatifs, semblait devoir avoir une force plus grande que celle de l'acide benzoïque. C'est l'acide 3-5 dibromobenzoïque.

Mais des mesures de P_H sur cet acide dibromo 3-5 benzoïque ont montré qu'il n'était qu'environ deux fois plus fort que l'acide benzoïque. Or, les tableaux qui suivent, donnant les résultats de l'action des éthers éthyliques de ces acides sur le magnésien du bromure de phényle à 0°, montrent que l'éther

dibromé met deux à trois fois moins de temps pour avoir le même pourcentage d'éther disparu que le benzoate d'éthyle. La force de l'acide joue donc bien un rôle dans ces réactions, et si l'on obtient des résultats du même ordre de grandeur avec les acides benzoïques substitués en ortho par un halogène qu'avec l'acide benzoïque, c'est que le facteur stérique compense à peu près l'influence de la force de l'acide. Du moins est-il légitime de l'admettre.

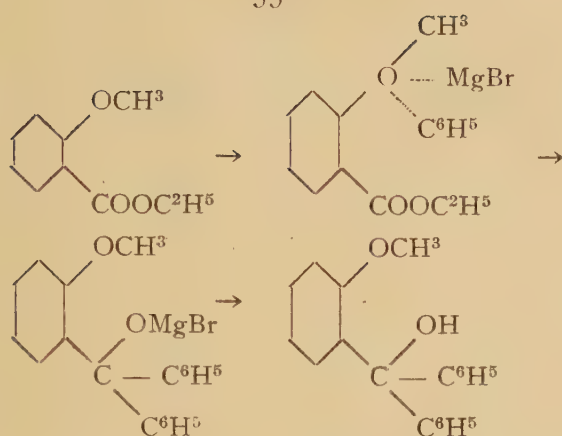
Une vérification consisterait à essayer les acides méta chloro ou bromobenzoïque, dans lesquels l'empêchement stérique est inexistant, mais la force de ces acides n'est déjà plus que deux fois celle de l'acide benzoïque, et la comparaison perd beaucoup de son intérêt.

O. MÉTHOXYBENZOATE D'ÉTHYLE

Un cas intéressant nous est fourni par l'éther ortho méthoxylé. Nous avons, en effet, observé des réactions si rapides avec le magnésien du bromure d'éthyle que nous avons été conduit à prendre celui du bromure de phényle et même, dans ce cas, la vitesse est beaucoup plus grande qu'avec le benzoate d'éthyle.

Et pourtant les forces des acides sont voisines ($6 \cdot 10^{-5}$ pour l'acide benzoïque et $8,2 \cdot 10^{-5}$ pour le dérivé méthoxylé); d'autre part, l'encombrement apporté en ortho par le méthoxy doit compenser largement une si faible cause d'augmentation de vitesse.

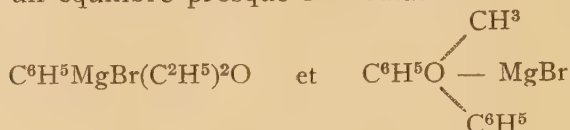
On peut expliquer cette anomalie en admettant que l'oxygène du méthoxy devient oxonium par l'addition d'une molécule de magnésien



puis le magnésien étant en bonne position pour attaquer la fonction éther-sel, réaction avec celle-ci et régénération du groupement méthoxylé.

On connaît d'ailleurs bien la tendance de l'oxygène des éthers-oxydes à donner des oxoniums. Les magnésiens peuvent être considérés [BLAISE (20), GRIGNARD (21)] comme liés intimement à une molécule ou même deux (22) d'éther $\text{RMg} \times (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$. Ces associations moléculaires donnent lieu, quand on les met en présence d'autres éthers-oxydes, à des doubles décompositions. C'est ainsi que l'oxyde d'éthylène déplace l'oxyde d'éthyle de sa combinaison magnésienne. BLAISE a montré (23) que les éthéroiodures de magnésium donnaient lieu à des doubles décompositions quand on leur opposait des éthers-oxydes. C'est ainsi que l'oxyde de méthyle et d'amyle, l'oxyde d'amyle, l'anisol déplacent avec une grande énergie l'oxyde d'éthyle de sa combinaison magnésienne. L'énergie est suffisante pour provoquer l'ébullition de l'éther déplacé et ce fait dénote sinon une réaction instantanée, du moins une réaction à

grande vitesse. Nous pouvons donc, dans notre cas, avoir un équilibre presque immédiat entre :



Il est fort plausible que lorsqu'au voisinage de l'oxonium il y a une fonction susceptible de réagir sur le magnésien, cette réaction se fasse et la forme oxonium n'aura servi qu'à la favoriser en mettant les deux fonctions dans une situation privilégiée l'une par rapport à l'autre.

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que tout le magnésien se fixe d'un bloc sur l'oxygène pour réagir ensuite : il peut y avoir un équilibre qui, détruit, par le fait de la deuxième réaction, se rétablit constamment.

Mais s'il en est ainsi, ce n'est que dans le cas du dérivé ortho que la proximité des deux fonctions réagissantes permettra une vitesse plus grande. Dans le cas du méta et surtout du para méthoxy, on ne devra pas observer cette anomalie. Les résultats concordent avec ces vues, le méta méthoxy ayant une vitesse à peu près identique à celle du benzoate d'éthyle. Quant au para méthoxy dont la force de l'acide est moitié de celle de l'acide benzoïque, il accuse une vitesse bien moindre, confirmant ainsi nos hypothèses sur l'influence de ce facteur.

Des essais, faits dans des conditions identiques, de saponification de l'orthométhoxybenzoate d'éthyle et du benzoate d'éthyle, montrent que l'empêchement stérique l'emporte sur la force de l'acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Préparation des éthers-sels

Tous les éthers que nous avons préparés étaient connus et nous les avons amenés à posséder les mêmes constantes que celles données dans la littérature.

ORTHO MÉTHYLBENZOATE D'ÉTHYLE

L'éthérification a été faite en mettant un gros excès d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique. Après un chauffage d'une heure à l'ébullition de l'alcool et 24 heures au thermostat à 69, nous n'avions encore que 30 % d'éthérifié. Nous avons alors employé l'acide chlorhydrique gazeux qui saturait constamment l'alcool à 80°. L'éther ainsi obtenu, lavé à la soude, à l'eau, distillé et rectifié, passait à 220-221/731.

TRIMÉTHYL 2-4-6 BENZOATE D'ÉTHYLE

Nous avons saturé le mélange d'acide dans l'alcool en excès de HCl gazeux puis chauffé 48 heures à l'ébullition.

L'éthérification, loin d'être complète, nous a donné, par le traitement habituel, l'éther passant à 121/7 millimètres.

ORTHO CHLORO BENZOATE D'ÉTHYLE

Cet éther, comme les bromo et iodo benzoates, a été préparé en saturant d'HCl gazeux l'acide correspondant dissous dans un excès d'alcool absolu et en chauffant deux heures à l'ébullition.

O. chloro benzoate d'éthyle. $E = 242/748$ mm.

O. bromo benzoate d'éthyle. $E = 254-255/747$ mm.

O. iodo benzoate d'éthyle. $E = 157/16$ mm.

α NAPHTOATE D'ÉTHYLE

Le magnésien de l' α bromonaphtalène, bien que démarrant difficilement, s'est bien fait, a été carbonaté, puis hydrolysé. L'éther, lavé au CO^3Na^2 puis à l'eau, a été distillé et a fourni l'acide α naphtalène carbonique qui cristallise dans l'alcool, fond à 160,5-161.

L'acide dissous dans un excès d'alcool et chauffé avec un peu d'acide sulfurique pendant deux heures à l'ébullition de l'alcool et 48 heures à 69, a conduit à l'éther

$E = 175-176/12$ mm.

β NAPHTHOATE D'ÉTHYLE

Le β naphtonitrile vendu par SCHUCHARDT a été transformé en acide par la méthode de Berger et Olivier (24).

30 grammes de ce nitrile sont chauffés pendant cinq heures à 170-175 avec 150 grammes d'acide phosphorique à 100 %. On observe, au cours de ce chauffage, une sublimation de naphthalène dont on ne peut éviter la formation et le passage par l'amide par la formation d'une croûte qui fond vers 180°.

On reprend alors par la soude et essore. Le filtrat acidifié précipite l'acide cherché qui, lavé et séché, fond à 178°-180°. Le rendement est d'environ 50 %.

ETHÉRIFICATION

L'acide obtenu est dissous dans un grand excès d'alcool absolu, additionné d'un peu d'acide sulfurique conc. et chauffé pendant neuf heures. On reprend par l'eau et l'éther. L'éther, décanté, lavé à la soude, à l'eau, est chassé et il ne reste qu'un gramme de résidu; l'éthérification ne s'est donc presque pas faite. On récupère l'acide de la solution alcaline de lavage en le précipitant par SO^4H^2 . On essore, redissout l'acide dans l'alcool absolu et éthérifie à l'ébullition de l'alcool, en faisant passer un courant d'HCl pendant une journée. Un traitement identique au précédent donne l'éther qui, distillé et rectifié deux fois, passe à 180°/16 mm.

ORTHO MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

Pour préparer l'acide de cet éther, nous avons suivi la technique de Graebe (25). A 40 grammes d'acide salicylique on ajoute 28 gr. 8 de soude dissoute dans 240 cc d'eau. On agite une demie-heure avec 36 cc 8 de sulfate diméthylque et chauffe à l'ébullition. On réajoute alors 12 grammes de NaOH et chauffe au réfrigérant ascendant pendant cinq heures. Après on acidifie par SO^4H^2 . Une huile se sépare qui cristallise bientôt. On essore: $F = 80^\circ$. Après une cristallisation dans l'alcool: $F = 85^\circ$.

On reprend par un lait de chaux, agite, chauffe et filtre. Dans le filtrat on trouve le sel de calcium de l'acide méthoxylé, tandis que celui de l'acide salicylique qui n'a pas réagi est insoluble.

Du filtrat traité par HCl précipite l'acide qui, lavé et séché, fond très bien à 101° .

ETHÉRIFICATION

L'acide est dissous dans un excès d'alcool absolu et additionné d'un peu d'acide sulfurique. Après une ébullition d'une demi-journée, on chasse l'alcool en excès, lave à la soude, à l'eau, sèche, distille et rectifie deux fois: $E = 136-138/9 \text{ mm}$.

MÉTA MÉTHOXYBENZOATE D'ÉTHYLE

Nous disposions d'un échantillon de cet éther que nous avons purifié: $E = 133-134/9 \text{ mm}$. Un essai

de saponification a fourni l'acide qui, fondant à 109°, était bien l'acide méta méthoxy benzoïque.

3-5 DIBROMO BENZOATE D'ÉTHYLE

L'acide enthranilique a été dissous partiellement dans l'acide acétique cristallisable et a été bromé (4 Br pour 1 acide) en agitant constamment, puis chauffé au BM après introduction complète du brome. La bouillie obtenue, essorée, lavée à l'eau a donné après une cristallisation dans l'alcool, l'acide dibromo-anthranilique fondant à 228°.

La diazotation a été faite comme d'habitude, en milieu sulfurique, et à la température du laboratoire (20°). Après l'introduction complète de la solution de nitrite de soude, le contenu du ballon a été filtré pour séparer un précipité brun qui s'était fait, et la solution de diazoïque traitée par l'alcool à l'ébullition. On observe un dégagement d'azote et d'aldéhyde éthylique, et la formation d'un précipité qui devient de plus en plus abondant. Après une heure d'ébullition au réfrigérant ascendant, on laisse refroidir et essore. Le filtrat est débarrassé de son alcool par ébullition au réfrigérant descendant et essoré à nouveau. Les deux précipités réunis sont traités à la soude à chaud et l'acide sulfurique précipite l'acide cherché de sa solution sodique. Après un lavage à l'eau et une cristallisation dans l'alcool, on obtient l'acide fondant à 217°.

DÉTERMINATION DU P_H

La solubilité extrêmement faible de cet acide dans l'eau ne permettant pas de déterminer le P_H en solution aqueuse, nous avons été contraint de faire une solution dans l'alcool aqueux à 50 %. La concentration était de 0 mol. 0107 au litre.

Nous avons fait une solution d'acide benzoïque dans le même solvant et à la même concentration, et nous avons déterminé le P_H des deux solutions. Nous avons trouvé, avec une électrode à quinhydrone :

P_H C^6H^5COOH 3,45, ce qui correspond à $CH = 1/2820$.

P_H 3-5 $Br^2C^6H^3 - COOH$ 3,16, ce qui correspond à $CH = 1/1450$.

L'acide dibromé est donc deux fois plus fort que l'acide benzoïque.

II. — Résultats des magnésiens sur les éthers-sels

A. — MAGNÉSIE DU BROMURE D'ÉTHYLE

Ce tableau, déjà donné dans le troisième chapitre, servira à une comparaison plus facile avec les acides substitués.

BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

<u>θ</u>	<u>KOH N/10 disparue</u>	<u>% d'éther disparu</u>
5	16.7	33
10	13.7	45
25	11.5	54
90	8.2	67

ORTHOMÉTHYL BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

<u>θ</u>	<u>KOH N/10 disparue</u>	<u>% d'éther disparu</u>
60	20.2	19
150	17	32
1320	9.3	63

L'empêchement stérique apporté par le méthyle l'emporte sur la force de l'acide qui, il est vrai, n'est que le double de celle de l'acide benzoïque.

TRIMÉTHYL 2-4-6 BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 25°)

<u>θ</u>	<u>KOH N/10 disparue</u>	<u>% d'éther disparu</u>
1620	20.2	19

Un essai de saponification, dans les conditions où se font celles des titrages, nous avait révélé qu'avec la potasse butylique à 115°, tout était saponifié en trois heures.

Notons la paresse à réagir de cet éther que déjà V. MEYER avait observée pour son éthérification.

ORTHO CHLORO BENZOATE D'ÉTHYLE
(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
—	—	—
10	15,0	40
240	3.2	87

ORTHO BROMO BENZOATE D'ÉTHYLE
(t = 0°)

10	19.8	21
25	16.8	33
180	11	56

ORTHO IODO BENZOATE D'ÉTHYLE
(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
—	—	—
45	18.6	25
180	12.5	46
420	11.9	52

Comme nous l'avons déjà fait remarquer : dans le cas de substitution en ortho par les halogènes, l'empêchement stérique contre-balance à peu près l'effet de la force de l'acide. Le classement se faisant néanmoins : vitesses décroissantes pour poids atomiques croissant. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus à la saponification où la vitesse est seulement doublée, alors que la force de l'acide est multipliée par 20, par rapport à celle de l'acide benzoïque.

α NAPHTOATE D'ÉTHYLE
(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
60	19.2	23
180	14.8	41
420	11.1	56

β NAPHTOATE D'ÉTHYLE
(t = 0°)

2	19.8	21
5	19.2	23
10	13	48
30	15.1	40
60	14.4	42

Il semble qu'il y ait un arrêt vers 45 %. Nous ne nous l'expliquons pas, et le temps nous manque pour approfondir cette question.

Nous ne tirerons donc pas de conclusions sur les dérivés naphthoïques, bien que le début des mesures indique nettement une vitesse plus grande pour le dérivé β que pour le dérivé α , comme le veut l'empêchement stérique.

ORTHO MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

<u>t</u>	KOH N/10 <u>disparue</u>	% d'éther <u>disparu</u>
5	3.7	85

La vitesse est trop grande: il faut s'adresser à un magnésien qui réagisse plus lentement.

MÉTA MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

<u>t</u>	KOH N/10 <u>disparue</u>	% d'éther <u>disparu</u>
2	17.5	30
10	12.1	51
180	1.5	94

Le tableau suivant donne un résumé de cette série d'essais en indiquant les temps en minutes nécessaires au magnésien du bromure d'éthyle pour réagir sur 40 % d'éther-sel



$t = 0^\circ$

Benzoate d'éthyle	8
O. méthyl benzoate d'éthyle	300
O. chloro benzoate d'éthyle	10
O. bromo benzoate d'éthyle	45
O. iodo benzoate d'éthyle	150
α naphtoate d'éthyle	180
β naphtoate d'éthyle	30
Méta méthoxy benzoate d'éthyle	6

B. — MAGNÉSIEN DU BROMURE DE PHÉNYLE

BENZOATE D'ÉTHYLE

($t = 0^\circ$)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
10	22	12
60	18.6	25
240	13.6	45

3-5 DIBROMO BENZOATE D'ÉTHYLE

($t = 0^\circ$)

5	21	16
10	18.7	25
18	16.7	33
90	12	52

ORTHO CHLORO BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

t	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
25	21.0	16
150	13.3	47
360	10.1	60

ORTHO BROMO BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

10	21	16
60	18.8	25
180	13.5	46

ORTHO IODO BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

45	20.6	17
128	16.1	35
420	14.2	43

Avec le magnésien du bromure de phényle, les différences sont encore atténuées entre les éthers des acides ortho substitués par des halogènes et le benzoate d'éthyle.

Le classement des vitesses, par rapport au poids atomique des halogènes, reste le même.

ORTHO MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

θ	KOH N/10 disparue	% d'éther disparu
5	19.0	24
10	16.2	35
33	6.8	73
270	3.1	87

MÉTA MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°)

5	22.4	10
40	18.2	27
210	12.5	50

PARA MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

(t = 0°). — E = 141/16 mm.

15	23.7	5
45	22.7	9
90	20.8	17
420	14.9	40

On remarque la vitesse nettement plus grande pour le dérivé ortho méthoxylé qui nous a fait émettre l'hypothèse exposée plus haut.

Le tableau suivant donne un résumé de cette série d'essais en indiquant les temps en minutes nécessaires au magnésien du bromure de phényle pour réagir sur 40 % d'éther-sel:

C^6H^5 MgBr	$t = 0^\circ$
	—
Benzoate d'éthyle	180
3-5 dibromo benzoate d'éthyle	35
O. chloro benzoate d'éthyle	105
O. bromo benzoate d'éthyle	125
O. iodo benzoate d'éthyle	300
O. méthoxy benzoate d'éthyle	11
Méta méthoxy benzoate d'éthyle	90
Para méthoxy benzoate d'éthyle	420

SAPONIFICATIONS COMPARÉES DES DEUX ÉTHERS

ORTHO MÉTHOXY BENZOATE D'ÉTHYLE

M/200 = 0 gr. 90 dans 50 cc, soit C = N/10. — KOH = M/200. — Alcool à 75 %. — T = 39°. — Prélevé 5 cc.

θ	$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N/20}$	% saponifié	K
0	9.85	—	—
5	9.1	7	0.176
10	8.43	10	0.180
20	7.32	25	0.179
40	5.80	41	0.168
90	3.9	60	0.159
180	2.53	74	—

BENZOATE D'ÉTHYLE

M/200 = 0 gr. 75 dans 500 cc, soit C = N/10. — Alcool à 75 %. — T = 39°. — Prélevé 5 cc.

θ	$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N/20}$	% saponifié	K
0	9.37	—	—
3	9.05	—	—
8	8.19	12	0.192
18	6.93	26	0.208
38	5.26	43	0.219
68	3.85	58	0.225
143	2.30	75	0.229

CONCLUSIONS

Dans cette étude, nous avons montré que dans les réactions entre éthers-sels et magnésiens, la vitesse était influencée par des variations:

A) 1° de nature de l'alcool de l'éther — vitesse décroissante de l'alcool méthylique à l'alcool propylique, de l'alcool butylique primaire au secondaire et au tertiaire.

2° de structure de cet alcool — vitesse décroissante du dipropylcarbinol au diisopropylcarbinol, l'alcool cyclique trans à l'alcool cyclique cis;

3° de structure du magnésien — le bromure d'isopropyle réagissant plus lentement que le bromure d'éthyle — un magnésien de chlorure ou de bromure tertiaire donnant des vitesses très faibles;

4° de l'halogène du magnésien — la vitesse de réaction décroissant du Cl à l'I.

B) Avec la structure de l'acide de l'éther-sel la vitesse varie aussi; elle devient fonction de deux facteurs, dont les effets se contrarient: la force de l'acide et l'empêchement stérique. Pour l'acide méthylbenzoïque dont la force est seulement double de

celle de l'acide benzoïque, c'est l'empêchement stérique qui l'emporte et la vitesse est plus faible que dans le cas de l'acide non substitué. Pour les acides ortho substitués par des halogènes dont la force est environ 20 fois celle de l'acide benzoïque, les deux effets se contre-balancent à peu près. Lorsqu'il n'y a pas d'empêchement stérique et que la force est plus grande que celle de l'acide benzoïque, la vitesse est augmentée (acide 3-5 dibromobenzoïque). Enfin, pour les acides ortho, méta et paraméthoxylés, nous avons donné une explication basée sur la théorie de l'oxonium qui rend très bien compte des vitesses trouvées.

Tous les résultats obtenus sont donc une illustration de la notion d'empêchement stérique qui a déjà trouvé sa raison d'être dans l'éthérification des acides et des alcools, la saponification des éthers-sels, la formation et l'hydrolyse des amides, l'hydrolyse des chlorures d'acides et des nitriles, l'action des cétones sur le bisulfite, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine, l'hydrogénation par le noir de platine et dans une foule d'autres réactions.

BIBLIOGRAPHIE

1. PRILEJAIEF (M.-A.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1909, p. 109.
2. GORSKI (A.). — *Ch. Zentr.*, 1913 (1), p. 2021.
3. KONOVALOW, MILLER et TINSTCHENKO. — *Ch. Zentr.*, 1906 (11), p. 311.
4. LETELLIER. — *C. R.*, 1908, t. 146, p. 363.
5. SCHORIGIN. — *Ber.*, 1907, t. 40, p. 3111.
6. STAS. — *Bull. Soc. Chim. belge*, 1925, t. 34, p. 188.
7. GATTERMANN et MAFFEZOLI. — *Ber.*, 1903, t. 36, p. 4152.
8. SCHMIDLIN. — *Ber.*, 1910, t. 43, p. 1137.
9. MALMGREN. — *Ber.*, 1903, t. 36, p. 2608; *Ber.*, 1904, t. 37, p. 621.
10. TSCHELINZEFF et TERENTIEF. — *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, 1914, t. 46, pp. 1399 et 1405; *Ber.*, 1914, t. 47, pp. 2647 et 2652.
11. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1912, t. 155, p. 214.
12. JOB et REICH. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, p. 1416.
13. JOUNG. — *Journ. of Ch. Soc.*, 1902, t. 81-1, p. 746.
14. VAVON. — Thèse de doctorat. Faculté des Sciences de Paris, 1913.
15. RUPE. — *L. Annalen*, 369, p. 315.
16. FOURNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 1, p. 621.
17. FREUNDLER et DAMOND. — *Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 106.
18. VAVON. — Conférence au *Bull. Soc. Chim.*
19. KINDLER. — *L. Annalen*, 1926, t. 450, p. 1.
20. BLAISE. — *C. R.*, 1901, t. 132, p. 839.
21. GRIGNARD. — *C. R.*, 1901, t. 132, p. 558.

22. TSCHENLINZEFF. — *Ber.*, 1905, t. 38, p. 3664; 1906, t. 39, p. 773.
23. BLAISE. — *C. R.*, 1904, t. 139, p. 1211.
24. BERGER et OLIVIER. — *R. Tr. Ch. P. B.*, 1927, t. 46, p. 600.
25. GRAEBE. — *L. Annalen*, 340, p. 210.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MÉTALLURGIE DU MAGNÉSIUM ALLIAGES

Vu et approuvé.

Nancy, le 26 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 26 juillet 1933.

Le Recteur de l'Académie,

BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

C^2H^5 MgBr

Benzoates	5 m	10	25	1 h	1 1/2	2 1/2	3 1/2
Méthyle	38	52	64		77		
Ethyle	33	45	54		67		
Propyle	28	38	40	61			71
Butyle I	31	43	55		73		
Butyle II		11	19		41		
Butyle III							
Dipropylcarbinol			29 (3/4)	16		24	
Diisopropylcarbinol ..				6			
Menthyle					15		
Néomenthyle					9		

Les nombres en italiques correspondent à la tempér
 Les nombres entre parenthèses sont les temps pour

STRUCTURE DE L'ALCOOL

					$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \text{ MgBr} \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array}$						
5	7	16	20		5 m	10	45	1 h	2	3 1/2	7
					25	30	53				
						24	37 (25)	57 (1 1/3)		70 (4 h)	
						28 (1/4)		57	69		
							20		27		
	63 (6)		61	23 (23)							
	39							22	47	53	56
18				40 (19)						6	
32		53							18		44
23		44							10	23 (5)	

AU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS

	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 - \text{C} - \text{MgCl} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$					$\text{C}^6\text{H}_5 \text{ MgBr}$					
70	1 h	3	6	18	40	10 m	30	1 h	4	6	
	13	29 (3 1/2)	41 29	65 (19)	58 (66)			25 30 (25)	45 (3 1/4)		
50 (50)				22 (42)	29 (90)	35 6		70 26	86 45		
36 (42) 57 45								15	33	12	

mbre placé au-dessus d'eux.

STRUCTURE DE L'ACID

C ⁶ H ⁵ MgBr							
17	Ether éthylique	5 m	10	25	1 h 1/2	3	7
66 (14)	Benzoate	33	45	54	67 19 (1 h)	32 (2 1/2)	
	O. méthyl benzoate					87 (4 h)	
	O. chloro benzoate		40			56	
	O. bromo benzoate		21	33			
	O. iodo benzoate			25 (45)		46	52
	Dibromo 3-5 benzoate ..						
57 30	O. méthoxy benzoate ...	85					
	M. méthoxy benzoate ...	30 (2)	51			94	
	P. méthoxy benzoate ...						
	α naphtoate			23 (1 h)		41	56
	β naphtoate	23	48				

C^2H^5 MgBr

10	30	1 h	1 1/2	4	7
12		25		45	
	16 (25)		47 (2 1/2)		60 (6)
16		25		46 (3)	
	17 (45)		35 (2 h)		43
25	33 (18)		52		
35	73			87 (4 1/2)	
		27 (40)		50 (3 1/2)	
5 (15)	9 (45)		17		40

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — <i>Généralités sur les vitesses de réactions entre éthers-sels et magnésiens</i>	11
CHAPITRE II. — <i>Essais préliminaires. Titration des magnésiens. Mode opératoire</i>	15
CHAPITRE III. — <i>Résultats relatifs à la structure de l'alcool de l'éther</i>	23
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — <i>Préparations de quelques éthers</i>	29
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — <i>Tableaux des résultats</i>	34
CHAPITRE IV. — <i>Généralités sur la force de l'acide et l'empêchement stérique dans les réactions entre éthers-sels et magnésiens</i>	51
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — <i>Préparations de quelques éthers</i>	57
PARTIE EXPÉRIMENTALE. — <i>Tableaux des résultats</i>	62
CONCLUSIONS	73

